

## PRODUCTION OF SILICA GEL, SYNTHETIC QUARTZ GLASS POWDER AND QUARTZ GLASS MOLDING

**Publication number:** JP11268923

**Publication date:** 1999-10-05

**Inventor:** KINDA YASUSHI; SHIMA KOJI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- international: **C01B33/152; C01B33/158; C03B8/02; C03B20/00; C03C3/06; C01B33/00; C03B8/02; C03B20/00; C03C3/06; (IPC1-7): C03B20/00; C01B33/152; C01B33/158; C03B8/02; C03C3/06**

- european:

**Application number:** JP19980114560 19980424

**Priority number(s):** JP19980114560 19980424; JP19980012438 19980126

**Report a data error here**

### Abstract of JP11268923

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for industrially, readily and stably producing high-purity silica gel, synthetic quartz glass powder and quartz glass molding. **SOLUTION:** This method for producing silica gel comprises treating silica gel obtained by subjecting an alcoxysilane to hydrolysis and gelling by a basic solution. This method for producing synthetic quartz glass powder comprises drying and baking silica gel obtained by the above method. This method for producing quartz glass molding comprises melt-forming synthetic quartz glass powder obtained by the above method.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-268923

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 3 B 20/00		C 0 3 B 20/00	D
			A
C 0 1 B 33/152		C 0 1 B 33/152	B
33/158		33/158	
C 0 3 B 8/02		C 0 3 B 8/02	K
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-114560	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月24日	(72) 発明者	鈞田 亨 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-12438	(72) 発明者	島 耕司 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平10(1998)1月26日	(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 シリカゲル、合成石英ガラス粉及び石英ガラス成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度のシリカゲル、合成石英ガラス粉及び石英ガラス成形体を工業的に容易に且つ安定に製造する方法の提供。

【解決手段】 1. アルコキシシランを加水分解、ゲル化して得られたシリカゲルを塩基性溶液により処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法。2. 1項に記載の方法により得られたシリカゲルを、次いで乾燥、焼成することを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。3. 2項に記載の方法により得られた合成石英ガラス粉を熔融成形することを特徴とする成形ガラス成形体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコキシシランを加水分解、ゲル化して得られたシリカゲルを塩基性溶液により処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法。

【請求項 2】 塩基性溶液がアンモニア水溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 ゲル化して得られたシリカゲルを更に粉碎した後、塩基性溶液により処理することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の方法により得られたシリカゲルを、次いで乾燥、焼成することを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項 5】 合成石英ガラス粉の粒子径が  $50 \sim 1000 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 請求項 4 又は 5 に記載の方法により得られた合成石英ガラス粉を溶融成形することを特徴とする石英ガラス成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリカゲル、合成石英ガラス粉及び石英ガラス成形体の製造方法に関する。詳しくは、アルコキシシランの加水分解、ゲル化により得られたシリカゲルに特定の処理を施すことを特徴とするシリカゲル、合成石英ガラス粉及び石英ガラス成形体の製造方法に関する。本発明により製造された合成石英ガラス粉は、半導体製造分野、特に  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温で使用される半導体製造プロセスで使用される石英ガラス、或いは光ファイバーの製造等に使用される石英ガラス製品の原料として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体製造分野に用いられる石英ガラスに関しては、純度が厳密に管理されている。この要求を満たす高純度のガラス原料用に天然に産する石英を精製、粉碎した天然石英粉が従来から使用されてきた。しかし、半導体の高集積化や歩留まり向上の要求により更に高純度の石英ガラス原料が求められている。このような純度が極めて高い石英ガラスとしては、四塩化珪素を原料とする気相法による方法があるが、多大のエネルギーを要し、効率が悪い等の欠点がある。そこで、アルコキシシラン等の蒸留精製が可能な有機珪素化合物を原料とした液相反応によりシリカゲルとし、乾燥、焼成工程を経てガラスとする、いわゆるゾルーゲル法により合成石英粉を製造して、石英ガラスの原料とする方法がある。ゾルーゲル法による石英ガラス粉は液相での反応であることから、効率よく生産することが可能である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らの知見によれば、アルコキシシランを加水分解して

ゲルを工業的に製造する際には、ゲル中に未反応のアルコキシ基に由来する炭素が残留し、これを焼成して合成石英ガラス粉とすると、残留炭素が焼成後も粒子中に閉じ込められて、個数が少ないながらも黒色粒子が発生することが確認された。また、黒色粒子まで成長しないまでも、合成石英ガラス粉を溶融する際に発泡の原因となり、石英ガラス成形体の品質を損ねることが判明した。更に、合成石英ガラス粉を溶融することにより得られた石英ガラスは、従来の天然石英粉を溶融した石英ガラスと比較し、高純度ではあるが、この材料が使用される  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度での高温粘度が低く、シリコン単結晶引き上げ用ルツボ、或いは拡散炉の炉心管とした場合は変形しやすいという問題があった。従って、黒色粒子の生成や残留炭素濃度が少ない合成石英粉をいかにして得るかが課題であった。

【0004】 ゾルーゲル法によるシリカゲル或いはシリカガラスに関しては、多数の研究例がある（例えば、アグネ承風社発行、作花済夫著「ゾルーゲル法の科学」）。また、ゾルーゲル法により直接に石英ガラス成形体を製造する多数の製造方法が提案されている。しかしながら、上記のような合成石英ガラス粉を品質を含めて工業的に製造する方法に関するものは少ない。例えば、アンモニア等の塩基性触媒の存在下にゾルーゲル反応を実施することが従来からよく知られている。しかし、工業的に生産性が高い、アルコキシシランの濃度が高い系においては発熱の問題があり、塩基性触媒の存在下でのゾルーゲル反応が必ずしも有利ではない。ゾルーゲル反応を工業的に有利な無触媒等の条件で実施する場合には、上記のような残留炭素の問題があることが判明している。この残留炭素の問題に対しては、既に乾燥ゲルを洗浄する方法（特開平 5-246708 号公報）或いはシリカゲルを合成石英ガラス粉に焼成する工程での幾つかの改良方法（特開平 8-208217 号公報、特開平 9-86919 号公報等）が提案されているが、未だ十分に満足すべきものではない。また、アルミニウム等を含有させることにより、高温粘度向上を図ったもの（特開平 7-81971 号公報等）もあるが、不純物を増加させるため、用途によっては好ましくない。本発明は、更に高純度であり、高温粘度が高い合成石英ガラス粉を工業的に容易に且つ安定に製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かゝる事情に鑑み鋭意検討した結果、アルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルをゲル化後の固体状態において塩基処理するという簡便な方法が、残留炭素の減少に意外にも予想外の効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】 即ち、本発明の要旨は、

1. アルコキシシランを加水分解、ゲル化して得られた

シリカゲルを塩基性溶液により処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法、

2. 1項に記載の方法により得られたシリカゲルを、次いで乾燥、焼成することを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法、

3. 2項に記載の方法により得られた合成石英ガラス粉を熔融成形することを特徴とする石英ガラス成形体の製造方法、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のシリカゲルは、一般的にシリカ源をゲル化することにより製造する。典型例としては、アルコキシシランと水を反応させて加水分解、ゲル化、乾燥する方法が挙げられる。原料とするアルコキシシランとしては、合成石英ガラス粉中の炭素残留を抑制する観点からは珪素に結合した基の全てが加水分解できる基が好ましい。また、塩素等のハロゲン化合物の残存も防止できる観点からテトラアルコキシシランが好ましい。特に価格を考慮した場合にはテトラメトキシシランが望ましい。

【0008】上記のアルコキシシランを水と反応させて加水分解、ゲル化、乾燥することにより高純度のシリカゲルとする。水の使用量は、アルコキシシラン中のアルコキシ基に対して1倍当量以上10倍当量以下から通常選択する。この反応では、水やアルコキシシランと相溶性があるアルコール等の有機溶媒を混合しても良い。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級脂肪族アルコールが代表例であり、反応系に添加することにより均一で安定に加水分解反応を進行させることができる。但し、加水分解反応の進行に伴いアルコキシシランに結合していたアルコキシ基がアルコールとして遊離するために、ゲル化前に反応系が均一な状態になる場合には、有機溶媒を添加しなくとも実質上支障なく反応を進行させることができる。

【0009】高純度のシリカゲルを得るためには、上記の加水分解に使用する原料は全て精製した高純度品を使用する。加水分解反応及びゲル化の条件は用いる原料やその組成により異なるが、通常20～80℃の温度条件では20分から10時間程度である。加水分解物を常温で数時間放置することによりゲル化させることができるが、反応混合物を加熱すればゲル化時間を短縮することができる。本発明においては、通常のゾルーゲル反応で触媒として添加される酸又は塩基触媒を添加しないのが好ましい。このようにして得られたシリカゲルは、通常水分を70重量%以上含むウエットゲルである。

【0010】得られたウエットゲルは粉碎により任意の粒子径に調整する。乾燥と焼成により収縮するので、それを考慮してウエットゲルの最適粒子径を決めることにより、所望の粒子径の最終製品を得ることができる。最終製品の粒子径範囲として、通常は50～1000μmに調整する。粉碎したウエットゲルを一旦乾燥する場合

では、通常50～200℃の温度で実施し、ウエットゲル中の遊離水及び遊離アルコール類を除去して乾燥ゲルとする。更に乾燥ゲルを400℃程度までの温度で加熱処理しておくことも可能である。

【0011】上記のウエットゲル、それを乾燥したシリカゲル或いは更に熱処理したシリカゲル（以下ではシリカゲル等と称する）を塩基性溶液で処理する。ここで処理とは、シリカゲル等を例えば混合、攪拌等の手段により塩基性溶液と十分に接触せしめ、シリカゲル中の残留アルコキシ基を除去する操作をいう。塩基性溶液としてはアンモニア水溶液や塩基性有機化合物の溶液が挙げられる。アンモニア溶液としては、電子材料用グレード等の超高純度の溶液が合成石英ガラス中の金属不純物を低下させる為に好ましい。

【0012】また、アンモニア濃度については、通常0.01～30重量%、好ましくは0.1～28重量%の範囲のものが用いられるが、この場合、市販されている28重量%のもの或いはそれを純水で希釈したものをを用いるのが便利である。なお、本発明においては1重量%以下の非常に希薄な濃度のものも効果大きい。また、高純度アンモニアガスを純水中或いは他のアルコール等の有機溶媒中に吹き込むことにより調製したアンモニア溶液を使用することができる。塩基性有機化合物としては、窒素を含有したアルキルアミン類やピリジンが代表例であり、これを水又は極性のある有機溶媒中に希釈したものが使用できる。アルキルアミン類としては、モノ/ジ/トリメチルアミン等が好適である。本発明においては塩基性有機化合物の濃度が希薄でも効果があることから、これらがシリカ中に残留して炭素源となる可能性は少ない。本発明においては、安価で取扱いが容易なアンモニア水溶液が好適に使用することができる。

【0013】シリカゲル等と塩基性溶液との混合処理方法としては、シリカゲル等上記の塩基性溶液を添加するか、塩基性溶液にシリカゲル等を添加するか、或いは同時に添加しながら混合する、いずれの方法も可能である。シリカゲル等と塩基性溶液の固液比としては、シリカゲル等の乾燥状態によっても変化するが、通常の常圧条件で含浸する場合には、シリカゲル等が十分に溶液に浸る方が粒子間を均一に処理することができる。また、溶液の量がシリカゲル等が浸漬するよりも過剰になり過ぎた場合には、塩基性溶液の処理費用が嵩む。従って、シリカゲル等が十分に含浸する溶液量からその溶液量の5倍程度以下が好ましい。

【0014】シリカゲル等と塩基性溶液との混合は、いずれを添加する場合でも静置条件でも可能であるが、混合或いは攪拌した条件の方が好ましい。シリカゲル等を塩基性溶液と混合したスラリーの状態ですら一定時間放置することにより、シリカゲル等中に一部を吸着させると共に、シリカゲル等に残留しているアルコキシ基を反応により脱離させる。また、シリカゲル等のシリカの一部を

塩基性溶液中に溶解、再析出させることにより、シリカゲル等の構造を整えるものと考えられる。処理温度は室温から溶液の沸点程度が一般的に選択できるが、特に加熱しない室温の条件でも十分な処理効果が得られる。また、シリカゲル等の状態及び使用する塩基性溶液の濃度によっては、混合の際に幾らかの発熱が観察される。処理時間は処理温度によっても異なるが、例えば室温付近では 10 分以上が好ましく、静置と攪拌のいずれの条件でもよい。

【0015】シリカゲル等と塩基性溶液の混合物は溶液が多い場合には、溶液を加熱により除去するか、デカンテーションや濾過によって溶液から分離する。溶液から加熱により分離する場合には、混合物を混合或いは攪拌しながら除去する方が好ましく、例えばコンカルタイプの回転するような装置が好適に使用できる。また、本発明の粒子径範囲ではデカンテーションや濾過を容易に実施することができる。この場合には、必要に応じて使用した溶媒等で洗浄することができる。このようにして得たゲルは通常 50～200℃で乾燥して、乾燥シリカゲルとする。

【0016】以上のようにして処理したドライゲルは、最終的には 1000～1300℃の温度で焼成して無孔化し、合成石英ガラス粉とする。乾燥シリカゲル中に残存している炭素成分をゲルの細孔が閉じる前に十分に除去することが、合成石英ガラス粉を熔融する際に生成する泡を抑制するために重要である。このためには、アルコキシ基が脱離する 300～600℃の温度範囲において、酸素含有雰囲気中で加熱条件を精密に制御することが効果的である。最終的に得られる合成石英ガラス粉中のシラノール基濃度が低い方が高温強度が高いので好ましいことから、低シラノール濃度となるような条件で最終的に焼成する。その条件としては、例えば、雰囲気ガス中の露点が -20℃以下、好ましくは -40℃以下を採用することができる。

【0017】この様にして製造した合成石英ガラス粉末を、公知の方法により熔融成形して、石英ガラス成形体とする。成形方法は、成形体の用途に応じて適宜選択すれば良く、例えば用途がルツボであればアークメルト法、1C 用治具であれば、一旦、酸水素炎によるベルヌーイ法でインゴットに成形する方法や、炭素製の鋳型を用いて真空下で加熱熔融するフュージョン法等が挙げられる。

【0018】本発明により、黒色粒子や残留炭素が少ない合成石英ガラス粉末を工業的に容易に安定して製造することが可能となる。更にこの合成石英ガラス粉末は熔融成形してシリコン単結晶引き上げ用ルツボ、拡散炉のチューブや治具等の半導体製造用石英ガラス部材、光ファイバー等の光通信、光学分野のガラス製品を得るに際し、泡の少ない良質なガラス成形体とするための原料として好適に使用することができる。

【0019】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の濃度は、特に注釈のない限り、重量基準である。

(実施例 1) 攪拌槽にテトラメトキシシランとこれに対して 5 倍量の水を仕込み、攪拌槽の温度を 45℃として攪拌し、加水分解反応によってゲル化させ、ウェットゲルを得た。このウェットゲルを開口径 900 μm のナイロン網を通しながら粉碎し、200℃で 10 時間真空乾燥を行い、ドライゲル粉末とした。これを 100～500 μm の範囲に分級、乾燥ゲルとした。

【0020】上記の乾燥ゲル（炭素濃度：1.88%）100g に 28 重量%の高純度アンモニア水を 100 倍に希釈した水溶液 80g を添加した。溶液量は乾燥ゲルを十分に浸漬する量であった。得られた混合物を室温で 24 時間放置した。上澄液をデカンテーションで除去した後、250ml の純水を入れてデカンテーションにより除去する操作を二回繰り返して洗浄した。このゲルを 120℃で 2 時間乾燥した後、150℃で 2.5 時間真空乾燥した。電気炉中で乾燥空気流通下、室温から 450℃まで毎時 200℃の速度で昇温した後 20 時間保持し、更に同じ速度で昇温後に 1200℃で 30 時間保持した。得られた合成石英ガラス粉中に黒色粒子の生成は認められなかった。また、150℃真空乾燥後の炭素含有量を分析した結果、312ppm であった。

【0021】（実施例 2）高純度アンモニア水を 10 倍に希釈した水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で合成石英ガラス粉を製造した。得られた合成石英ガラス粉中に黒色粒子の生成は認められなかった。また、150℃真空乾燥後の炭素含有量を分析した結果、242ppm であった。

【0022】（実施例 3）高純度アンモニア水をそのまま使用した以外は実施例 1 と同様の方法で乾燥ゲルを製造した。150℃真空乾燥後の炭素含有量を分析した結果、227ppm であった。

【0023】（比較例 1）高純度アンモニア水溶液の代りに純水を 80g 使用した以外は実施例 1 と同様の方法で合成石英ガラス粉を製造した。150℃真空乾燥後の炭素含有量は 644ppm であった。

【0024】（実施例 4）実施例 1 と同様にして、テトラメトキシシランの加水分解、ゲル化、粉碎したゲルを製造した後、更に水洗を実施した。この乾燥ゲル（炭素濃度：966ppm）100g を高純度アンモニア水を 100 倍に希釈した水溶液 80g を添加した。これ以降は実施例 1 と同様にして合成石英ガラス粉を合成した。150℃真空乾燥後の炭素含有量は 98ppm であった。

【0025】（実施例 5）高純度アンモニア水を 10 倍に希釈した水溶液を用いた以外は実施例 4 と同様の方法で合成石英ガラス粉を製造した。150℃真空乾燥後の

炭素含有量を分析した結果、66ppmであった。

(実施例6) 高純度アンモニア水をそのまま使用した以外は実施例4と同様の方法で乾燥ゲルを製造した。150℃真空乾燥後の炭素含有量を分析した所、76ppmであった。

【0026】(比較例2) 高純度アンモニア水溶液の代りに純水を80g使用した以外は実施例4と同様な方法で合成石英ガラス粉を製造した。150℃真空乾燥後の炭素含有量は286ppmであった。更に、実施例1ないし実施例6並びに比較例1及び2の150℃で真空乾燥後のゲルの比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )  $S_{150}$  及び1000℃に加熱後の比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )  $S_{1000}$  をBET法により測定し、第1表に示した。ここで、 $S_{150}$  は、150℃で恒量まで乾燥後の比表面積である。また、 $S_{1000}$  は、1000℃に昇温後、保持時間を置かずに炉の中で放冷したシリカゲルの比表面積である。但し、高温では、比表面積が昇温速度、保持時間の影響を受けるため、具体的には、 $S_{1000}$  は、600℃以上の昇温温度を200℃/時とし、1000℃での保持時間を0とする。第1表より、純水での処理に比較して炭素濃度が半分以下に低減しており、アンモニア水での処理効果が高いことが明らかである。また、比較例に比べて実施例では $S_{150}$  と $S_{1000}$  との変化が少なく、炭素成分の脱離が容易なため、焼成時間を短縮できることを示唆している。

10

20

【0027】(実施例7) 実施例2と同様の方法で作製した合成石英ガラス粉115gを真空中1780℃で40分熔融して石英ガラスのインゴットを作製した。これから、石英ガラス片(4mm×40mm×1mm)を切り出した。この石英ガラス片を4mm×40mmの面を水平面として、支点間の距離が30mmの黒鉛製V字型ブロック支持体に乗せて、アルゴン雰囲気下で1200℃まで20℃/分、1200～1450℃まで10℃/分で加熱、1450℃で1時間保持し、5時間で200℃以下まで炉冷した後の石英ガラス片の撓み量を測定した。撓み量は黒鉛支持部分とガラス片の中央の最も撓んだ部分の垂直方向の距離を計った所、1.7mmであった。尚、この量が小さい程、高温でのガラス粘度が高い。

【0028】(比較例3) 比較例1と同様にして得られた合成石英ガラス粉を実施例7と同様にして真空熔融、試料切出しを行い、高温での撓み量を同条件下で測定した。このガラス片の中央の最も撓んだ部分の長さを計った所、2.2mmであった。即ち、2.8%のアンモニア水に含浸した合成石英ガラス粉から得られた石英ガラスは、水に含浸した合成石英ガラス粉から熔融した石英ガラスよりも高温での粘度が高いことが判明した。

【0029】

【表1】

第1表

試料	アンモニア 濃度 (%)	150℃乾燥後		1000℃に加熱 後の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $S_{1000}$	比表面積 差
		炭素濃度	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $S_{150}$		
実施例1	0.28	312ppm	436	388	48
実施例2	2.8	242	294	254	40
実施例3	28	227	134	78	56
比較例1	0	644	594	382	212
実施例4	0.28	98	253	247	6
実施例5	2.8	66	177	158	19
実施例6	28	76	45	35	10
比較例2	0	286	613	383	230

【0030】

【発明の効果】本発明により、黒色粒子の生成が極めて少なく、残留炭素濃度が低い上に、熔融して得られる石

英ガラス成形体の高温粘度が高い合成石英ガラス粉を工業的に容易に、且つ安定に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C03C 3/06

識別記号

F I

C03C 3/06